



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102500336 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 07

(21) 申请号 201110361859. 1

审查员 李小艳

(22) 申请日 2011. 11. 15

(73) 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 徐芳 苏彦文 彭晓丽 张珊

张闻中 陈微微 刘志高 陈建刚

(74) 专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限公司 31236

代理人 郭国中

(51) Int. Cl.

B01J 20/24 (2006. 01)

B01J 20/28 (2006. 01)

B01J 20/30 (2006. 01)

C02F 1/28 (2006. 01)

C02F 1/62 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合材料吸附剂制备方法及应用

(57) 摘要

本发明公开一种 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合材料吸附剂制备方法及应用, 本发明首先用化学共沉淀法合成四氧化三铁磁性微球, 然后利用溶胶-凝胶法在四氧化三铁磁性微球表面包裹二氧化硅, 将黄原胶分子功能化固定在磁性微球表面, 制备得到吸附剂。该吸附剂具有纳米尺度下比表面积大, 磁性分离能力强, 包覆二氧化硅壳层稳定性良好, 黄原胶分子功能化引入丰富的活性吸附位点, Pb 吸附效率 90% 以上。该吸附剂富集分离含 Pb 人工模拟海水, 后续结合石墨炉原子吸收分光光度法测定总铅浓度, 可有效避免海水样品背景中盐度离子干扰, 标准曲线满意; 相应测试实际海水中铅浓度, 回收率达 85. 71%。

1. 一种 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 复合材料吸附剂制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 化学共沉淀法合成 Fe_3O_4 磁性微球;

(2) 利用溶胶-凝胶法在步骤(1)得到的 Fe_3O_4 磁性微球表面包裹二氧化硅,将黄原胶分子功能化固定在磁性微球表面,制备得到黄原胶功能化 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 复合材料吸附剂;

在烧杯中按照正硅酸四乙酯、去离子水和浓盐酸体积比为 200:200:1 加入正硅酸四乙酯、去离子水和浓盐酸,用氨水调节 pH 为 2.0,后向其中加入步骤(1)得到的干燥的 Fe_3O_4 磁性微球,超声分散,然后向其中加入黄原胶溶液,继续超声分散,最后将烧杯放入烘箱中,用玻璃棒间歇性搅拌,烘干备用。

2. 根据权利要求 1 所述的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 复合材料吸附剂制备方法,其特征在于:所述步骤(1),包括如下步骤:

①取 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 绿色晶体和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 黄色晶体摩尔比 4:7,分别放于聚乙烯烧杯中,加入二次去离子水后,用玻璃棒搅拌使其溶解,配制成浓度为 0.5mol/L 溶液;

②将经过过滤的 FeCl_2 和 FeCl_3 混合液移入温度为 65℃ 的恒温槽中,逐滴加入氨水,加入氨水后立即观察到溶液变成棕色,同时用电动搅拌器搅拌,使之分散均匀而不致凝聚形成大颗粒沉淀,直到溶液突然变为乌黑色时,继续滴加氨水过量至 20% ~ 30%;

③把上述溶液转移至装有大量去离子水的烧杯中,底部加入强磁铁,静止后,观察到溶液分为两层, Fe_3O_4 磁性微球在下层;

④将合成得到的 Fe_3O_4 磁性微球反复用去离子水洗涤,除去水溶性杂质,至上清液近中性,最后将产物烘干得到黑色粉末。

3. 根据权利要求 2 所述的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 复合材料吸附剂制备方法,其特征在于:所述②中,在滴加氨水过量至 20% ~ 30% 后,继续反应 40 分钟。

4. 根据权利要求 2 所述的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 复合材料吸附剂制备方法,其特征在于:所述④中,最后将产物以 60℃ 烘干得到黑色粉末。

5. 根据权利要求 1 所述的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 复合材料吸附剂制备方法,其特征在于:所述步骤(2),具体为:在 100mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 4-40mL 正硅酸四乙酯,4-40mL 去离子水,20-200 μL 浓盐酸,用氨水调节 pH 为 2.0,后向其中加入步骤(1)得到的干燥的 Fe_3O_4 磁性微球 2.4g,超声分散,然后向其中加入 10-50mL 2% 质量体积比黄原胶溶液,继续超声分散,功率为 50W,最后将聚四氟乙烯烧杯放入烘箱中,用玻璃棒间歇性搅拌,烘干备用。

6. 根据权利要求 5 所述的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 复合材料吸附剂制备方法,其特征在于:所述超声分散时间为 1h,功率为 50W。

7. 根据权利要求 5 所述的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 复合材料吸附剂制备方法,其特征在于:所述放入烘箱是指放入 60℃ 烘箱。

8. 一种根据权利要求 1 所述的制备方法制备得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 复合材料吸附剂的应用,其特征在于:将该吸附剂用于自然水体、海水中重金属铅的吸附分离。

9. 根据权利要求 8 所述的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 复合材料吸附剂的应用,其特征在于:0.05g 该吸附剂处理 20mL, 2mg L^{-1} 含 Pb 溶液,Pb 吸附效率 90% 以上。

Fe₃O₄@SiO₂ 复合材料吸附剂制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及分析测试仪器技术领域,具体涉及一种用于样品前处理技术的黄原胶功能化 Fe₃O₄@SiO₂ 复合材料吸附剂制备方法及应用。

背景技术

[0002] 尽管现代分析测试仪器不断发展,日趋简单化、快速化,但由于相应前处理技术相对落后,已成为制约有关分析领域的瓶颈问题。对于大多数实际复杂样品体系,需要对目标待测物进行富集分离,除去可能存在的干扰物质,以满足相关分析仪器检测要求。众所周知,吸附分离法具有使操作设备简单化、易实现自动化控制、成本低廉等优点。当前,如何发展功能位点丰富、易于同相应样品体系分离、无二次污染、安全无毒副作用的新型吸附剂,以有效实现“绿色低碳的分析实验室理念”,日益受到密切关注。

[0003] 黄原胶(xanthan gum)是一种具有超高分子量的细胞外多糖,亲水性强,耐酸、碱、盐、热变化,安全无任何毒副作用。黄原胶化学结构由五糖单位重复构成,主链与纤维素相同,其结构中丰富的支链和羟基官能团,可以形成有效的功能吸附位点。但值得指出的是,由于黄原胶密度低,流变性强,造成了其在吸附再回收过程中,存在低效率和高成本等问题。

[0004] 最新文献资料检索结果表明,印度的 Abhishek Srivastava 博士所在研究组利用自由基聚合制备黄原胶与 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸接枝共聚物,以吸附水溶液中重金属离子。相关研究论文以题为“Synthesis and study of metal ion sorption capacity of xanthan-gum-g-2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulphonic acid”,发表在“Journal of Applied Polymer Science”(应用聚合物科学杂志,2007年,104卷,第1期,页码:470-478)。尽管相应吸附剂既通过聚合过程使黄原胶分子交联固定,同时很好地保留了黄原胶化学吸附性质,但制备过程中需要使用大量的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸有机聚合单体。

发明内容

[0005] 本发明针对现有技术存在的上述不足,提出一种黄原胶功能化 Fe₃O₄@SiO₂ 复合材料吸附剂制备方法及应用,该制备过程中所用化学试剂安全低毒,同时相应材料可有效保留黄原胶化学吸附结构位点,又可通过外界磁场作用易于样品体系分离,以简便实现同后续分析测试仪器间联用。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现:

[0007] 本发明所述的黄原胶功能化 Fe₃O₄@SiO₂ 复合材料吸附剂制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 化学共沉淀法合成四氧化三铁磁性微球:

[0009] ①取 FeCl₂·4H₂O 绿色晶体和 FeCl₃·6H₂O 黄色晶体摩尔比 4:7,分别放于聚乙烯烧杯中,加入适量二次去离子水后,用玻璃棒搅拌使其溶解,配制成浓度为 0.5mol/L 溶液。

[0010] ②将经过过滤的 FeCl_2 和 FeCl_3 混合液移入温度为 65°C 的恒温槽中, 逐滴加入氨水, 加入氨水后立即观察到溶液变成棕色, 同时用电动搅拌器搅拌, 使之分散均匀而不致凝聚形成大颗粒沉淀, 直到溶液突然变为乌黑色时, 继续滴加氨水过量至 $20\% \sim 30\%$ 。此时开始记时反应 40 分钟。

[0011] ③把上述溶液转移至装有大量去离子水的烧杯中, 底部加入强磁铁。静止十几分钟后, 可观察到溶液分为两层, 四氧化三铁磁性微球在下层。

[0012] ④将合成得到的四氧化三铁磁性微球反复用去离子水洗涤, 除去水溶性杂质, 至上清液近中性, 最后将产物以 60°C 烘干得到黑色粉末。

[0013] (2) 利用溶胶-凝胶法在四氧化三铁磁性微球表面包裹二氧化硅, 将黄原胶分子功能化固定在磁性微球表面, 以制备得到黄原胶功能化 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合材料吸附剂: 在烧杯中按照正硅酸四乙酯、 H_2O 和浓盐酸体积比为 $200 : 200 : 1$ 加入正硅酸乙酯、去离子水和浓盐酸, 用氨水调节 pH 为 2.0, 后向其中加入步骤 (1) 得到的干燥的 Fe_3O_4 磁性微球, 超声分散, 然后向其中加入黄原胶溶液, 继续超声分散, 最后将烧杯放入烘箱中, 用玻璃棒间歇性搅拌, 烘干备用。

[0014] 所述步骤 (2), 具体为: 在 100mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加入 4-40ml 正硅酸乙酯, 4-40ml 去离子水, 20-200 μL 浓盐酸, 用氨水调节 pH 为 2.0, 后向其中加入步骤 (1) 得到的干燥的 Fe_3O_4 磁性微球 2.4g, 超声分散, 然后向其中加入 10-50mL 2% (质量体积比:m/v) 黄原胶溶液, 继续超声 (功率为 50W) 分散, 最后将聚四氟乙烯烧杯放入烘箱中, 用玻璃棒间歇性搅拌, 烘干备用。

[0015] 所述超声分散时间为 1h, 功率为 50W。

[0016] 所述放入烘箱是指放入 60°C 烘箱。

[0017] 所述的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaCl 、 MgCl_2 、 MgSO_4 、 CaCl_2 、 NaHCO_3 、 KCl 、正硅酸乙酯、浓盐酸和氨水均为上海国药集团化学试剂有限公司出产的分析纯试剂。

[0018] 所述的化学共沉淀法合成四氧化三铁磁性微球中溶解过程 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 $4 : 7$ 。

[0019] 所述的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 合成, 正硅酸四乙酯 (TEOS)、 H_2O 和浓 HCl 体积比为 $200 : 200 : 1$ 。

[0020] 所述的黄原胶是淄博中轩生化有限公司生产的食品添加剂。

[0021] 本发明所述的黄原胶功能化 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合材料吸附剂的应用, 是指将黄原胶功能化 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合材料吸附剂用于自然水体、海水中重金属铅等目标物的吸附分离, 效果满意。0.05g 该吸附剂处理 20mL, $2\text{mg L}^{-1}\text{Pb}$ 溶液, Pb 吸附效率 90% 以上。

[0022] 本发明制备的吸附剂具有纳米尺度下比表面积大, 磁性分离能力强, 包覆二氧化硅壳层稳定性良好, 黄原胶分子功能化引入丰富的活性吸附位点, 适合大规模复杂样品分析体系预富集分离的样品前处理过程。同时具有用量少、选择性强、富集吸附效率高、操作简便、速度快、绿色安全、适用范围广、成本低廉、可再生等优点。Pb 吸附效率 90% 以上。该吸附剂富集分离含 Pb 人工模拟海水, 后续结合石墨炉原子吸收分光光度法测定总铅浓度, 可有效避免海水样品背景中盐度离子干扰, 标准曲线满意; 相应测试实际海水中铅浓度, 回收率达 85.71%。

具体实施方式

[0023] 下面对本发明的实施例作详细说明,本实施例以本发明技术方案为前提,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0024] 实施例 1

[0025] (1) 通过化学共沉淀法合成顺磁性四氧化三铁顺磁性纳米粒子:

[0026] 第一步:合成顺磁性四氧化三铁顺磁性纳米粒子:在两个 100mL 烧杯中,分别加入 7.95g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 绿色晶体和 18.91g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 黄色晶体,后以适量二次去离子水溶解,配制成浓度为 0.5mol/L 溶液。将冷却后的 FeCl_2 和 FeCl_3 的混和溶液在三口烧瓶中进行混合,得到棕红色的油状溶液。将经过过滤的 FeCl_2 和 FeCl_3 的混合液移入温度为 65°C 的恒温槽中,逐滴加入氨水,加入氨水后立即观察到溶液变成棕色,同时用搅拌器搅拌,使之分散均匀而不致凝聚形成大颗粒沉淀。直到溶液突然变为乌黑色时,继续滴加氨水过量至 20%~30%。此时开始记时反应 40 分钟。把上述溶液转移至装有大量去离子水的烧杯中,底部加入强磁铁。静止十几分钟后,可观察到溶液分为两层,四氧化三铁磁性微球在下层。将合成得到的磁性 Fe_3O_4 微球反复用去离子水洗涤,除去水溶性杂质,至上清液近中性,最后将产物以 60°C 烘干得到黑色粉末。

[0027] (2) 在 100mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 4mL 正硅酸乙酯,4ml 去离子水,20 μL 浓盐酸(体积比正硅酸乙酯:H₂O:浓 HCl = 200 : 200 : 1),用氨水调节 pH 为 2.0,后向其中加入干燥步骤(1)得到的干燥 Fe_3O_4 磁性微球 2.4g,超声(功率为 50W)分散 1h,然后向其中加入,50mL 2% (m/v) 黄原胶溶液,超声(功率为 50W)分散 1h,将上述烧杯移入 60°C 烘箱中,用玻璃棒间歇性搅拌,烘干备用。

[0028] 实施例 2

[0029] 将实施例 1 中步骤(1)合成的 Fe_3O_4 磁性微球反复用去离子水洗涤,除去水溶性杂质,最后将产物以 60°C 烘干得到黑色粉末。取 20mL 正硅酸乙酯,20ml 去离子水,100 μL 浓盐酸(体积比正硅酸乙酯:H₂O:浓 HCl = 200 : 200 : 1),于 100mL 聚四氟乙烯烧杯中,用氨水控制 pH 为 2,向其中加入干燥的 Fe_3O_4 磁性微球 2.4g,超声(功率为 50W)分散 1h,然后向其中加入,50mL 2% (m/v) 黄原胶溶液,超声分散 1h,将上述烧杯放入 60°C 烘箱中,用玻璃棒间歇性搅拌,烘干备用。

[0030] 实施例 3

[0031] 将实施例 1 中步骤(1)合成的 Fe_3O_4 磁性微球反复用去离子水洗涤,除去水溶性杂质,最后将产物以 60°C 烘干得到黑色粉末。取 40ml 正硅酸乙酯,40ml 去离子水,200 μL 浓盐酸(体积比正硅酸乙酯:H₂O:浓 HCl = 200 : 200 : 1),于 100mL 聚四氟乙烯烧杯中,用氨水控制 pH 为 2,向其中加入干燥的 Fe_3O_4 磁性微球 2.4g,超声(功率为 50W)分散 1h,然后向其中加入,50mL 2% (m/v) 黄原胶溶液,超声分散 1h,将上述烧杯放入 60°C 烘箱中,用玻璃棒间歇性搅拌,烘干备用。

[0032] 实施例 4

[0033] 将实施例 1 中步骤(1)合成的 Fe_3O_4 磁性微球反复用去离子水洗涤,除去水溶性杂质,最后将产物以 60°C 烘干得到黑色粉末。取 20ml 正硅酸乙酯,20ml 去离子水,100 μL 浓盐酸,于 100mL 聚四氟乙烯烧杯中,用氨水控制 pH 为 2,向其中加入干燥的 Fe_3O_4 磁性微球 2.4g,超声(功率为 50W)分散 1h,然后向其中加入 40mL 2% (m/v) 黄原胶溶液,超声(功

率为 50W) 分散 1h, 将上述烧杯放入 60℃烘箱中, 用玻璃棒间歇性搅拌, 烘干备用。

[0034] 实施例 5

[0035] 将实施例 1 中步骤 (1) 合成的 Fe_3O_4 磁性微球反复用去离子水洗涤, 除去水溶性杂质, 最后将产物以 60℃烘干得到黑色粉末。取 20ml 正硅酸乙酯, 20ml 去离子水, 100 μL 浓盐酸, 于 100mL 聚四氟乙烯烧杯中, 用氨水控制 pH 为 2, 向其中加入干燥的 Fe_3O_4 磁性微球 2.4g, 超声分散 1h, 然后向其中加入 50mL 2% (m/v) 黄原胶溶液, 超声 (功率为 50W) 分散 1h, 将上述烧杯放入 60℃烘箱中, 用玻璃棒间歇性搅拌, 烘干备用。

[0036] 实施例 6

[0037] 将实施例 1 中步骤 (1) 合成的 Fe_3O_4 磁性微球反复用去离子水洗涤, 除去水溶性杂质, 最后将产物以 60℃烘干得到黑色粉末。取 20ml 正硅酸乙酯, 20ml 去离子水, 100 μL 浓盐酸, 于 100mL 聚四氟乙烯烧杯中, 用氨水控制 pH 为 2, 向其中加入干燥的 Fe_3O_4 磁性微球 2.4g, 超声 (功率为 50W) 分散 1h, 然后向其中加入 60mL 2% (m/v) 黄原胶溶液, 超声 (功率为 50W) 分散 1h, 将上述烧杯放入 60℃烘箱中, 用玻璃棒间歇性搅拌, 烘干备用。

[0038] 实施例 7

[0039] 取 20mL 2mg L^{-1} Pb 水溶液于 50mL 聚乙烯离心管中, 向其中加入 0.05g, 根据实施例 2 条件得到的黄原胶功能化 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 吸附剂, 吸附 2h 后, 用强磁铁使水溶液与磁性吸附剂分离, 后取上清溶液以火焰原子吸收分光光度计测定相应水溶液中铅的吸附效果, 结果表明黄原胶功能化 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 吸附剂对于铅的吸附率达到 92%。

[0040] 实施例 8

[0041] 以人工模拟海水为背景, 配制含铅浓度为 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb 系列标准溶液, 各取 20ml 上述系列溶液, 分别向其中加入 0.05g, 黄原胶功能化 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 吸附剂材料, 静置吸附 2h, 后用强磁铁使溶液与磁性吸附剂分离。以 0.01M HCl 溶液作为脱附液, 2h 后, 在外加磁场作用下使脱附液与磁性吸附剂分离, 后取上清脱附溶液, 用石墨炉原子吸收分光光度计测定相应上清脱附溶液中铅浓度。

[0042] 实施例 9

[0043] 以人工模拟海水为背景, 配制含铅浓度为 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb 系列标准溶液, 各取 20ml 上述系列溶液, 分别向其中加入 0.05g 黄原胶功能化 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 吸附剂, 震荡 (200rpm) 2h, 后用强磁铁使溶液与磁性吸附剂分离。以 0.01M HCl 溶液作为脱附液, 2h 后, 在外加磁场作用下使脱附液与磁性吸附剂分离, 后取上清脱附溶液, 用石墨炉原子吸收分光光度计测定相应上清脱附溶液中铅浓度。从而得到相应人工模拟海水为背景的含 Pb 标准系列溶液的分析测定标准曲线, 线性相关系数为 0.9997。根据上述样品前过程, 测定青岛海域实际海水样品中铅浓度为 4 $\mu\text{g L}^{-1}$, 加标回收率为 85.71%。

[0044] 尽管本发明的内容已经通过上述优选实施例作了详细介绍, 但应当认识到上述的描述不应被认为是对本发明的限制。在本领域技术人员阅读了上述内容后, 对于本发明的多种修改和替代都将是显而易见的。因此, 本发明的保护范围应由所附的权利要求来限定。